

日 本 国 特 許 庁 10/031618 09.08.00
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて⁴いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月17日

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-076939

出 願 人

Applicant (s):

吉富ファインケミカル株式会社

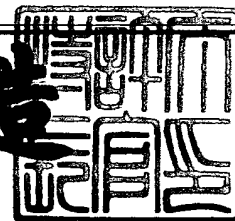
JP00/04888 ⁴

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3073550

【書類名】 特許願
【整理番号】 A4198
【提出日】 平成12年 3月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/16
C09D133/14

C09D139/00

C08F 8/42

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県築上郡吉富町大字小祝9 5 5 番地 吉富ファイン
ケミカル株式会社 研究開発部 研究所内

【氏名】 吉丸 正哲

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県築上郡吉富町大字小祝9 5 5 番地 吉富ファイン
ケミカル株式会社 研究開発部 研究所内

【氏名】 古原 正則

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区平野町二丁目6番9号 吉富ファイン
ンケミカル株式会社 研究開発部 開発部内

【氏名】 渋谷 恵史

【特許出願人】

【識別番号】 396020464

【氏名又は名称】 吉富ファインケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080791

【弁理士】

【氏名又は名称】 高島 一

【電話番号】 06-6227-1156

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006965

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700841

【プルーフの要否】 要

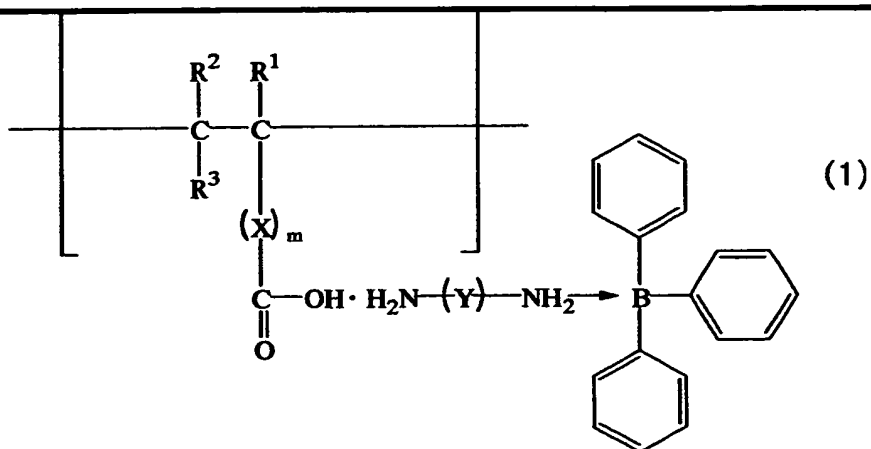
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トリフェニルボロン含有ポリマーおよびその用途

【特許請求の範囲】

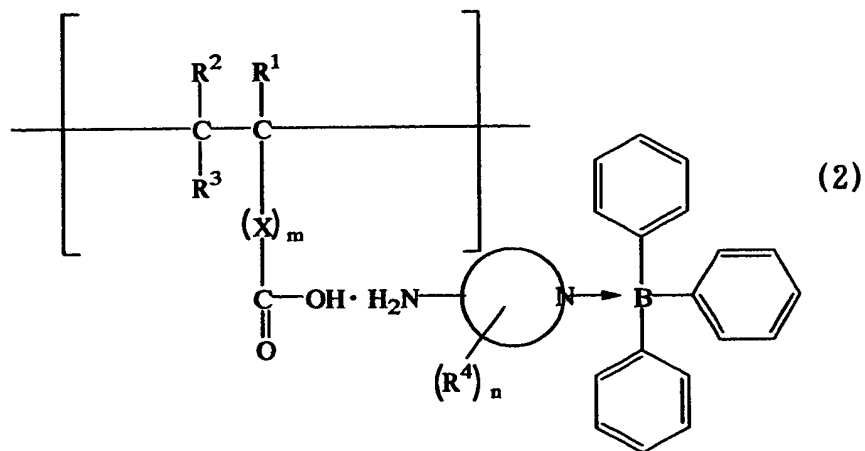
【請求項1】 一般式（1）：

【化1】



または、一般式（2）：

【化2】



〔式中、R¹、R²およびR³は、各々同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；n個のR⁴は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数1～18のアルキル基を示し；Xは炭素数1～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、-C(=O)-基、-C(=O)-R

5 -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基（ここで R^5 および R^6 は、各々同一または異なって、炭素数1～18のアルキレン基またはアリーレン基を示す）を示し；Yは炭素数2～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し；mは0または1を示し；nは0～3の整数を示し；一般式（3）：

【化3】



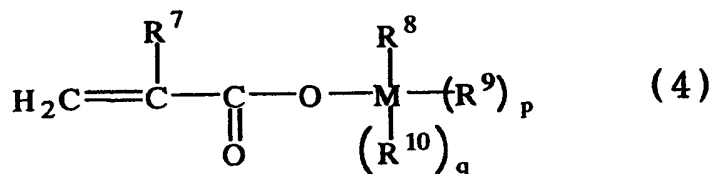
で表される基は、アミノ基で置換されたN含有複素環を示す。〕で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー。

【請求項2】 重量平均分子量が1,000～1,000,000である、請求項1記載のポリマー。

【請求項3】 さらに、一般式（1）または（2）で表される構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位を含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項4】 一般式（1）または（2）で表される構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位が、一般式（4）：

【化4】



（式中、 R^7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Mは金属原子または珪素原子を示し；Mが金属原子の時、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって有機酸残基を示し、Mが珪素原子の時、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各

々同一または異なって、炭素数 1～18 のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し；p および q は、M が 2 価の金属原子の時、共に 0 を示し、M が 3 価の金属原子の時、p が 1、q が 0 を示し、M が 4 価の金属原子の時、共に 1 を示す。）で表される重合性不飽和モノマー由来の構成単位である、請求項 3 記載のポリマー。

【請求項 5】 金属原子が、亜鉛、銅またはマグネシウムである、請求項 4 に記載のポリマー。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のポリマーを含有する組成物。

【請求項 7】 さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および請求項 1 記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含有する、請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】 請求項 1～5 のいずれかに記載のポリマーを含有する汚損防止剤。

【請求項 9】 さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および請求項 1 記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含有する、請求項 8 記載の汚損防止剤。

【請求項 10】 漁網防汚用である、請求項 8 または 9 記載の汚損防止剤。

【請求項 11】 水中防汚塗料用である、請求項 8 または 9 記載の汚損防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリフェニルボロン含有ポリマーおよびその用途に関し、より詳しくは、養殖用または定置用の漁網に水棲汚損生物が付着し、繁殖することを防止する漁網防汚剤や、船舶の船底、漁網に使用される浮き子やロープ等の資材、原子力および火力発電所の復水器冷却用水路等に水棲汚損生物が付着し、繁殖することを防止する水中防汚塗料等の、水棲汚損生物の付着による汚損の防止剤（以下、汚損防止剤ともいう。）に関する。

【0002】

【従来の技術】

船舶の船底または養殖用もしくは定置用の漁網等に、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物、貝類、管棲多毛類、海藻類、コケムシ、軟体動物類等の水棲生物が付着すると、船舶や漁網に大きな経済的損失を与えるので、これらの水棲生物は水棲汚損生物と呼ばれる。例えば、漁網にフジツボ等が付着すると、網の目を塞いで潮の流通を阻害し、水中酸素が不足して養殖魚を窒息死させたり、網目が塞がれて波浪抵抗が大きくなるために台風時には網の破損等を引き起こすことがある。また、船底にこれらの水棲汚損生物が付着すると、船の推進効率を低下させて燃費が上昇し経済的損失を被ることになる。そのため汚損対象物の保守に努め経済的損失の低減を計るのに多大の労力と保守費用をかけているのが現状である。

【0003】

これまで水棲汚損生物の付着防止策として種々の研究や提案がなされてきた。実用的には一連の有機錫化合物が有効であるが、有機錫化合物は概して毒性が強く、これらを含む商品を不用意に取り扱うと取扱者に障害を及ぼす恐れがあるうえに、環境汚染につながる可能性もある。

【0004】

この様な理由から低公害性の漁網防汚剤、防汚塗料等の、水棲汚損生物の付着による汚損の防止剤、即ち汚損防止剤の出現が望まれている。例えば、特公昭51-10849号公報にはベンゾチアゾール化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、特開昭60-38306号公報、特開昭63-284275号公報および特公平1-11606号公報には、テトラアルキルチウラムジスルフィッド化合物とその他の化合物とを組み合わせた種々の漁網用防汚剤や防汚塗料組成物が、特公昭61-50984号公報には3-イソチアゾロン化合物を有効成分とする海洋構築物の汚染防止剤が、特公平1-20665号公報、特公平2-24242号公報、特開昭53-9320号公報、特開平5-201804号公報、特開平6-100405号公報、特開平6-100408号公報等にはマレイミド化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、それぞれ開示されている。

【0005】

しかし、これらの防汚剤は、いずれも、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物に対する付着防止効果が弱く、東北地方や北海道地方の沿岸等の腔腸動物の棲息海域では使用できなかった。さらに、フジツボやイガイ等の貝類やカサネカンザシ等の管棲多毛類が多く棲息する東海、西日本海域等では、従来の防汚剤ではその付着防止効果が弱く、これらの水棲汚損生物の付着を有効に防止することはできなかった。

【 0 0 0 6 】

従来より、亜酸化銅が貝類に対し有効である事が知られており、また銅ピリチオン等の有機銅系の防汚剤が貝類と管棲多毛類に対し効果があることが確認されている。しかし、亜酸化銅は管棲多毛類や腔腸動物の付着防止には効果が弱く、また有機銅系の防汚剤は、塗料に混合すると塗料を増粘、ゲル化することが多いので、塗料に混合し難いといった欠点があった。

【 0 0 0 7 】

また、特開平 8 - 2 9 5 6 0 8 号公報にはトリフェニルボランアルキルアミン付加化合物を有効成分とする漁網防汚剤が、特開平 8 - 2 9 5 6 0 9 号公報にはトリフェニルボランオクタデシルアミン付加化合物を含有する溶液が、W O 9 8 / 3 3 8 9 2 号公報にはトリフェニルボロン含有アリルアミン型ポリマーが、特開平 1 1 - 1 9 9 8 0 1 号公報にはトリアリールホウ素含有ポリマーが、特開平 1 1 - 3 0 2 5 7 1 号公報にはトリ置換ボラン含有アミン錯化合物が結合した樹脂が、それぞれ開示されている。

【 0 0 0 8 】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の欠点を解決しようとするものであり、その目的は、腔腸動物、貝類、管棲多毛類等の水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を示す防汚成分、並びに当該成分を含有する汚損防止剤を提供することにある。

さらに、他の防汚成分、塗料樹脂等との混和性に優れ、かつバインダー（結着剤）としての機能も有しており、環境に与える悪影響が少ない防汚成分、並びに当該防汚成分を含有する汚損防止剤を提供することも合わせて目的としている。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した従来の漁網防汚剤、水中防汚塗料等の汚損防止剤の諸欠点を克服するために、鋭意研究に努力した結果、環境汚染の恐れが少なく、水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す、新規なトリフェニルボロン含有ポリマーおよびこれを含有する汚損防止剤を発明した。即ち、新規なトリフェニルボロン含有ポリマーが、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；あるいはその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーは、トリフェニルボロン含有構成単位を含むものであり、同一分子内に塗膜形成能を有する樹脂部分を持つために、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能を合わせて持たせることができ、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないという特徴を持っている。

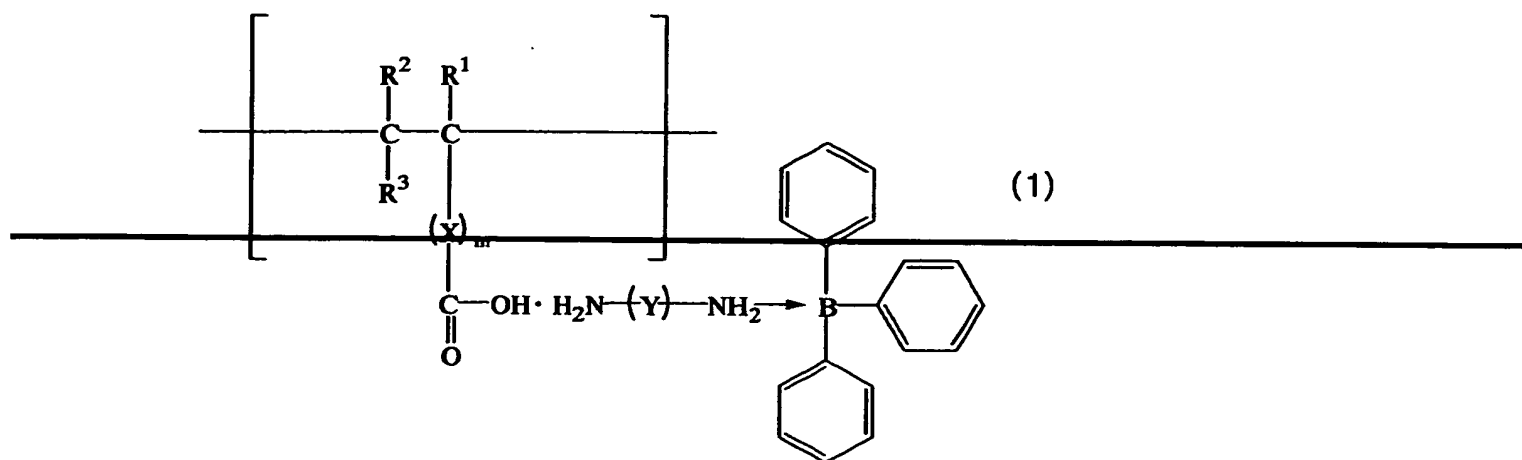
【0011】

即ち、本発明は以下の通りである。

1) 一般式(1)：

【0012】

【化 5】

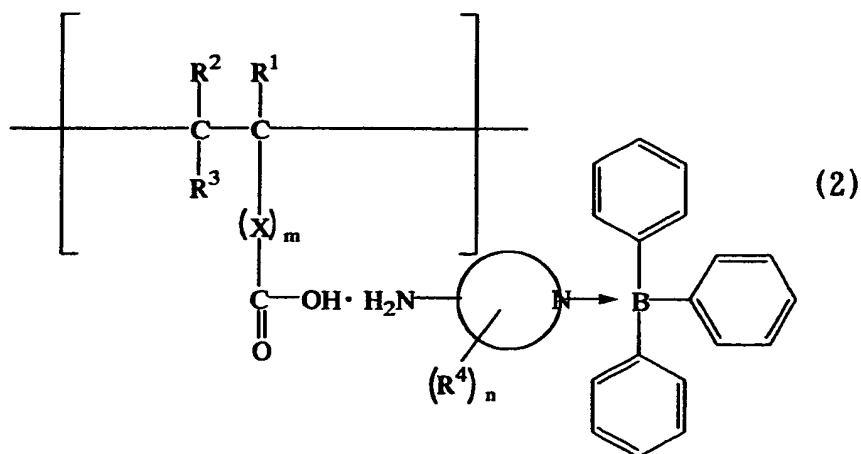


【0013】

または、一般式 (2) :

【0014】

【化 6】



【0015】

〔式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し； n 個の R^4 は、各々同一または異なって、ハロゲン原子または炭素数1～18のアルキル基を示し； X は炭素数1～18のアルキ

レン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基または $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基（ここで R^5 および R^6 は、各々同一または異なって、炭素数1～18のアルキレン基またはアリーレン基を示す）を示し；Yは炭素数2～18のアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基またはシクロアルキレン基を示し；mは0または1を示し；nは0～3の整数を示し；一般式（3）：

【0016】

【化7】



【0017】

で表される基は、アミノ基で置換されたN含有複素環を示す。〕で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー。

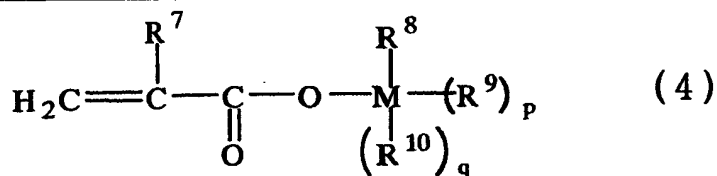
2) 重量平均分子量が1,000～1,000,000である、上記1)記載のポリマー。

3) さらに、一般式（1）または（2）で表される構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位を含む、上記1)記載のポリマー。

4) 一般式（1）または（2）で表される構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位が、一般式（4）：

【0018】

【化8】



【 0 0 1 9 】

(式中、 R^7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し；Mは金属原子または珪素原子を示し；Mが金属原子の時、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって有機酸残基を示し、Mが珪素原子の時、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、各々同一または異なって、炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し；pおよびqは、Mが2価の金属原子の時、共に0を示し、Mが3価の金属原子の時、pが1、qが0を示し、Mが4価の金属原子の時、共に1を示す。)で表される重合性不飽和モノマー由来の構成単位である、上記3)記載のポリマー。

- 5) 金属原子が、亜鉛、銅またはマグネシウムである、上記4)に記載のポリマー。
- 6) 上記1)～5)のいずれかに記載のポリマーを含有する組成物。
- 7) さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および上記1)記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有する、上記6)記載の組成物。
- 8) 上記1)～5)のいずれかに記載のポリマーを含有する汚損防止剤。
- 9) さらに、シリコンオイル、溶出調整剤および上記1)記載のポリマー以外の防汚成分からなる群より選ばれる少なくとも1つを含有する、上記8)記載の汚損防止剤。
- 10) 漁網防汚用である、上記8)または9)記載の汚損防止剤。
- 11) 水中防汚塗料用である、上記8)または9)記載の汚損防止剤。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(1)および(2)における R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でもメチルが好ましい。

【 0 0 2 1 】

R^1 、 R^2 および R^3 としては、それぞれ水素原子、メチルが好ましい。

【0022】

一般式(2)における R^4 のハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。また、 R^4 の炭素数1~18のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でも炭素数1~4のアルキル基が好ましい。*n*としては0、1が好ましい。 R^4 としては、水素原子(即ち、*n*が0)、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

【0023】

一般式(1)および(2)におけるXの炭素数1~18のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、3-メチルテトラメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン等の直鎖または分岐鎖アルキレン基が挙げられ、中でも炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。

【0024】

一般式(1)および(2)におけるXのアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、1,8-ナフチレン、1,7-ナフチレン、1,6-ナフチレン、1,4-ナフチレン、1,3-ナフチレン、1,2-ナフチレン、2,3-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,7-ナフチレン等が挙げられ、中でも*p*-フェニレンが好ましい。

【0025】

一般式(1)および(2)におけるXのアラルキレン基とは、 $-Ar-Alk-$ または $-Alk-Ar-$ (ここでArはアリーレン基をいい、Alkはアルキレン基をいう。)をいい、例えば、ベンジレン($-C_6H_4-CH_2-$ または $-CH_2-C_6H_4-$)、フェネチレン($-C_6H_4-C_2H_5-$ または $-C_2H_5-C_6H_4-$)等が挙げられ、中でもベンジレンが好ましい。

【0026】

一般式(1)および(2)におけるXの、 $-C(=O)-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基および $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基における R^5 および R^6 の炭素数1~18のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、2-メチルテトラメチレン、3-メチルテトラメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン等の直鎖または分岐鎖アルキレン基が挙げられ、中でも炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。

【0027】

一般式(1)および(2)におけるXの、 $-C(=O)-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5$ -基、 $-O-R^5$ -基、 $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-$ 基および $-C(=O)-O-R^5-O-C(=O)-R^6$ -基における R^5 および R^6 のアリーレン基としては、例えば、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、1,8-ナフチレン、1,7-ナフチレン、1,6-ナフチレン、1,4-ナフチレン、1,3-ナフチレン、1,2-ナフチレン、2,3-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,7-ナフチレン等が挙げられ、中でも*p*-フェニレンが好ましい。

【0028】

一般式(1)および(2)におけるXとしては、存在しない(即ちmが0)か、炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。

【0029】

一般式(1)におけるYの炭素数2~18のアルキレン基としては、例えば、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ドデカメチレン、オクタデカメチレン等のアルキレン基が挙げられ、中でもエチレン、プロピレンが好ましい。

【0030】

一般式(1)におけるYのアリーレン基としては、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、1,8-ナフチレン、1,7-ナフチレン、1,6-ナフチレン、1,4-ナフチレン、1,3-ナフチレン、1,2-ナフ

チレン、2, 3-ナフチレン、2, 6-ナフチレン、2, 7-ナフチレン等が挙げられ、中でもp-フェニレンが好ましい。

【0031】

一般式(1)におけるYのアラルキレン基とは、 $-Ar-Alk-$ または $-Alk-Ar-$ (ここでArはアリーレン基をいい、Alkはアルキレン基をいう)をいい、例えば、ベンジレン($-C_6H_4-CH_2-$ または $-CH_2-C_6H_4-$)、フェネチレン($-C_6H_4-C_2H_5-$ 、または $-C_2H_5-C_6H_4-$)等が挙げられ、中でも、ベンジレンが好ましい。

【0032】

一般式(1)におけるYのシクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数3~10であり、例えば、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレン、シクロデシレン等が挙げられ、中でもシクロヘキシレンが好ましい。

【0033】

一般式(1)におけるYとしては、エチレン、プロピレン、p-フェニレンが好ましい。

【0034】

一般式(3)のアミノ基で置換されたN含有複素環におけるN含有複素環としては、複素単環でも縮合複素環でもよく、また飽和複素環でも不飽和複素環でもよく、また硫黄原子や酸素原子を含んでいてもよいが、好ましくは5もしくは6員環またはそれを含む縮合環が好ましく、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、ピラゾール環、ピロリジン環、ピラゾリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、プリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、インダゾール環、トリアゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、キノリン環等が挙げられ、中でもピリジン環、ピペリジン環が好ましい。

【0035】

一般式(4)における R^7 の炭素数1~4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t

tert-ブチル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でもメチルが好ましい。 R^7 としては水素原子、メチルが好ましい。

【0036】

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} の有機酸残基とは、有機酸のカルボキシル基から水素原子を除いた残りをいい、有機酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオン酸、オクチル酸、パーサチック酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、モノクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸等の置換基を有していてもよい炭素数1～18の飽和および不飽和脂肪族カルボン酸；安息香酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、サリチル酸、クレソチン酸等の置換基を有していてもよい芳香族カルボン酸；2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸等の置換基を有していてもよい芳香族脂肪族カルボン酸；キノリンカルボン酸等の複素環カルボン酸；ビルビン酸等が挙げられる。

【0037】

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} の炭素数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、オクタデシル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられる。中でも炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

【0038】

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} のアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0039】

一般式(4)における R^8 、 R^9 および R^{10} のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシル等の炭素数3～10のものが挙げられる。

【0040】

一般式(4)におけるMの金属原子としては、Cu、Zn、Fe、Ni、Co、Pb、Al、Mg等が挙げられ、好ましくはCu、Zn、Mgである。

【0041】

一般式(4)において、Mが金属原子の時、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、炭素数1～18の脂肪族カルボン酸残基が好ましく、Mが珪素原子の時、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

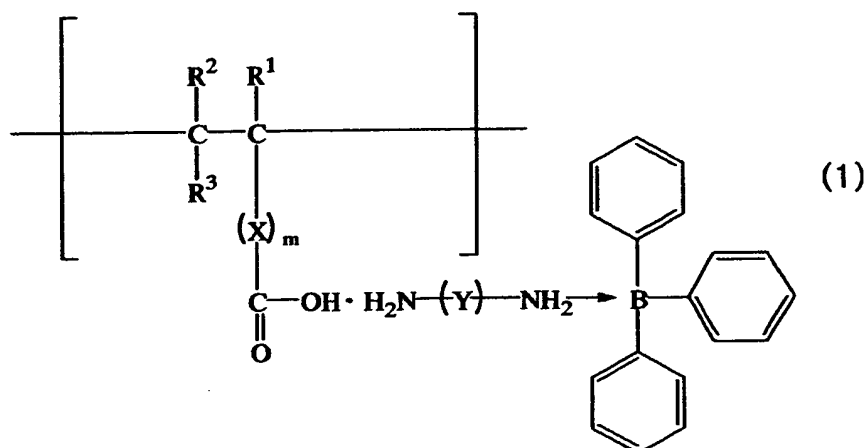
【0042】

トリフェニルボロン含有ポリマー(1)

本発明の、一般式(1)：

【0043】

【化9】



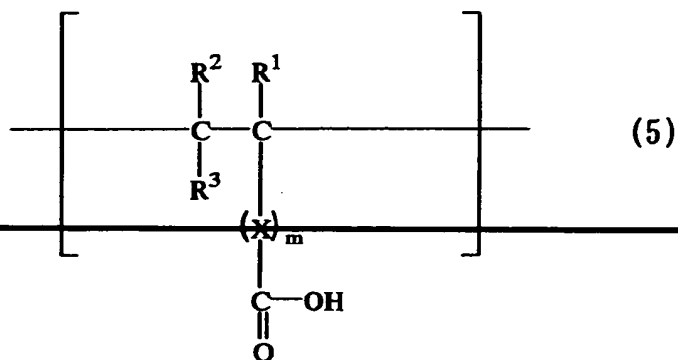
【0044】

(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー(以下、トリフェニルボロン含有ポリマー(1)ともいう。)における、当該一般式(1)で表されるトリフェニルボロン含有構成単位は、一般式(5)：

【0045】

【化10】



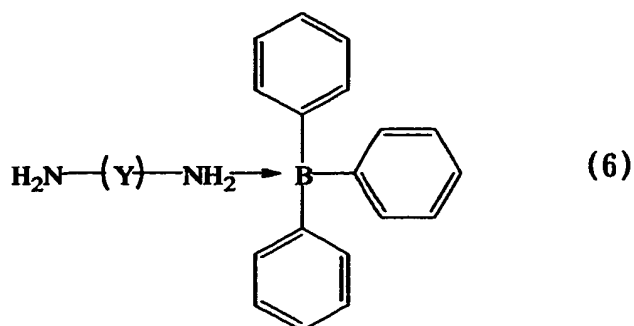
【0046】

(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるカルボキシル基含有構成単位と、一般式(6)：

【0047】

【化11】



【0048】

(式中、各記号は前記と同義である。)

で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物とからなる。

【0049】

一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位としては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、2-エチルアクリル酸、2-n-プロピルアクリル酸、2-イソプロピルアクリル酸、2-

n-ブチルアクリル酸、2-sec-ブチルアクリル酸、2-tert-ブチルアクリル酸、2-エチル-2-ブテン酸、2-n-プロピル-2-ブテン酸、2-イソプロピル-2-ブテン酸、2-n-ブチル-2-ブテン酸、2-sec-ブチル-2-ブテン酸、2-tert-ブチル-2-ブテン酸、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、4-メチル-2-ペンテン酸、2-エチル-2-ペンテン酸、2-n-プロピル-2-ペンテン酸、2-イソプロピル-2-ペンテン酸、2-n-ブチル-2-ペンテン酸、2-sec-ブチル-2-ペンテン酸、2-tert-ブチル-2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、4-メチル-3-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-エチル-2-ヘキセン酸、2-n-プロピル-2-ヘキセン酸、2-イソプロピル-2-ヘキセン酸、2-n-ブチル-2-ヘキセン酸、2-sec-ブチル-2-ヘキセン酸、2-tert-ブチル-2-ヘキセン酸、3-ヘキセン酸、4-ヘキセン酸、5-ヘキセン酸、2-ヘプテン酸、2-メチル-2-ヘプテン酸、2-エチル-2-ヘプテン酸、2-n-プロピル-2-ヘプテン酸、2-イソプロピル-2-ヘプテン酸、2-n-ブチル-2-ヘプテン酸、2-sec-ブチル-2-ヘプテン酸、2-tert-ブチル-2-ヘプテン酸、3-ヘプテン酸、4-ヘプテン酸、5-ヘプテン酸、6-ヘプテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、5-メチル-2-ヘキセン酸、4, 4-ジメチル-2-ペンテン酸、2, 4-ジメチル-2-ペンテン酸、2, 4-ジメチル-2-ヘキセン酸、2, 5-ジメチル-2-ヘキセン酸、2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ブテン酸、2, 3-ジメチル-2-ブテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、2, 3-ジメチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ヘキセン酸、2, 3-ジメチル-2-ヘキセン酸、3, 4-ジメチル-2-ペンテン酸、2, 3, 4-トリメチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ヘプテン酸、2, 3-ジメチル-2-ヘプテン酸、3, 4-ジメチル-2-ヘキセン酸、2, 3, 4-トリメチル-2-ヘキセン酸、3, 5-ジメチル-2-ヘキセン酸、2, 3, 5-トリメチル-2-ヘキセン酸、3, 4, 4-トリメチル-2-ペンテン酸、2, 3, 4, 4-テトラメチル-2-ペンテン酸、7-オクテン酸、11-ドデセン酸、15-ヘキサデセン酸、17-オクタデセン酸、2

-メチル-3-ブテン酸、2-メチル-4-ペンテン酸、2-メチル-5-ヘキ
 セン酸、2-メチル-6-ヘプテン酸、2-メチル-7-オクテン酸、2-メ
 ル-11-ドデセン酸、2-メチル-15-ヘキサデセン酸、2-メチル-17
 -オクタデセン酸、4-ビニル安息香酸、4-(1-プロペニル)安息香酸、4
 -(イソプロペニル)安息香酸、4-(1-メチル-1-プロペニル)安息香酸
 、4-(2-メチル-1-プロペニル)安息香酸、4-ビニルフェニル酢酸、4
 -(1-プロペニル)フェニル酢酸、4-(イソプロペニル)フェニル酢酸、4
 -(1-メチル-1-プロペニル)フェニル酢酸、4-(2-メチル-1-プロ
 ペニル)フェニル酢酸、2-オキソ-3-ブテン酸、3-オキソ-4-ペンテン
 酸、4-オキソ-5-ヘキセン酸、アクリル酸カルボキシメチルエステル、アク
 リル酸2-カルボキシエチルエステル、アクリル酸3-カルボキシプロピルエス
 テル、アクリル酸4-カルボキシブチルエステル、アクリル酸5-カルボキシペ
 ンチルエステル、アクリル酸6-カルボキシヘキシルエステル、アクリル酸7-
 カルボキシヘプチルエステル、アクリル酸8-カルボキシオクチルエステル、ア
 クリル酸12-カルボキシドデシルエステル、アクリル酸18-カルボキシオク
 タデシルエステル、アクリル酸o-カルボキシフェニルエステル、アクリル酸m
 -カルボキシフェニルエステル、アクリル酸p-カルボキシフェニルエステル、
 2-ビニルオキシ酢酸、3-ビニルオキシプロピオン酸、シュウ酸モノアクリロ
 イルオキシメチルエステル、シュウ酸モノ-3-アクリロイルオキシプロピルエ
 ステル、マロン酸モノアクリロイルオキシメチルエステル、マロン酸モノ-3-
 アクリロイルオキシプロピルエステル等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノ
 マー由来の構成単位が挙げられ、中でもアクリル酸、メタクリル酸由来の構成単
 位が好ましい。これらの構成単位は、ポリマー中に単独で含まれても2種以上組
 み合わせて含まれてもよい。

【0050】

一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物における、後述
 する一般式(7)で表されるジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プ
 ロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-
 ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4-

ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン等の炭素数 2 ～ 1 8 のアルキレンジアミン類； m - フェニレンジアミン、 p - フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン類や 1, 4 - ジアミノナフタレン、 1, 5 - ジアミノナフタレン等のナフチレンジアミン類等のアリーレンジアミン類； 3 - アミノベンジルアミン、 4 - アミノベンジルアミン等のアミノベンジルアミン類や 3 - アミノフェネチルアミン、 4 - アミノフェネチルアミン等のアミノフェネチルアミン類等のアミノアラキルアミン類； 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン等のジアミノシクロアルカン類；等が挙げられ、中でもエチレンジアミン、プロピレンジアミン、 p - フェニレンジアミンが好ましい。

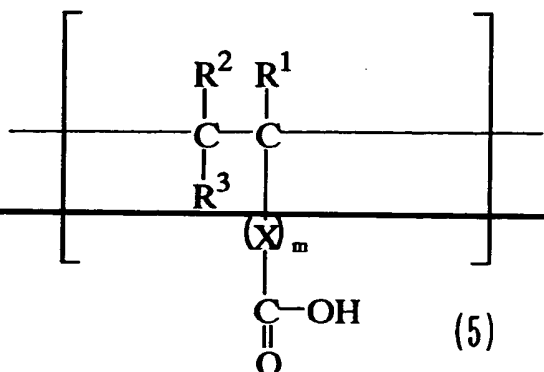
【 0 0 5 1 】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（ 1 ）は、例えば、下記の方法により合成することができる。

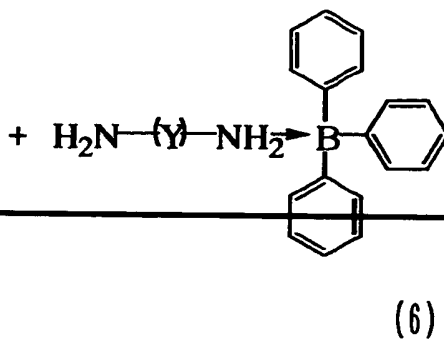
【 0 0 5 2 】

【化 1 2】

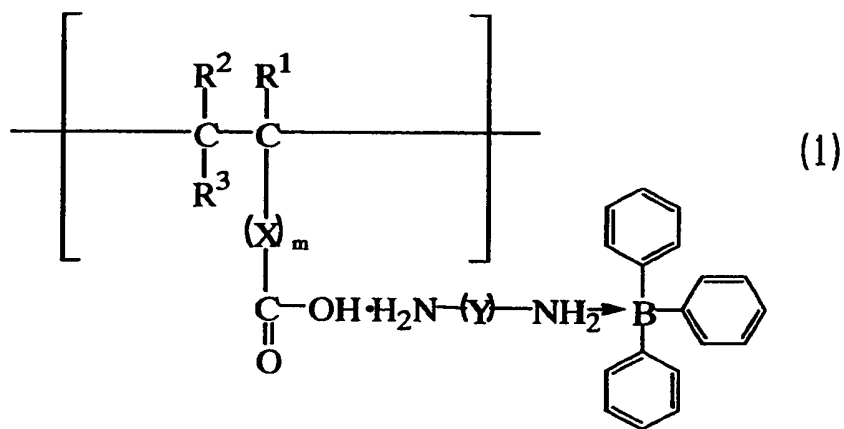
繰返し単位として



を含むポリマー



繰返し単位として



を含むポリマー

【0053】

(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物またはその溶液を、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー(以下、カルボキシル基含有ポリマーと略することもある。)の溶液に滴下して反応させ、次いで溶媒を減圧下において留去して除去することによって得られる

【0054】

上記方法において、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物は、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー中のカルボキシル基に対して、好ましくは0.1～3.0当量、より好ましくは0.5～2.0当量使用される。当該使用量が0.1当量未満であると、トリフェニルボロンの含有量不足による効力不足が懸念され、逆に3.0当量を超えると、未反応のトリフェニルボロンのジアミン付加物が過剰に残存し、もはや付加効率のアップを考慮しても効率的ではない。

【0055】

上記方法において、使用される溶媒としては、当該反応に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されないが、例えば、キシレン、*n*-ブタノール、トルエン、クロロホルム、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0056】

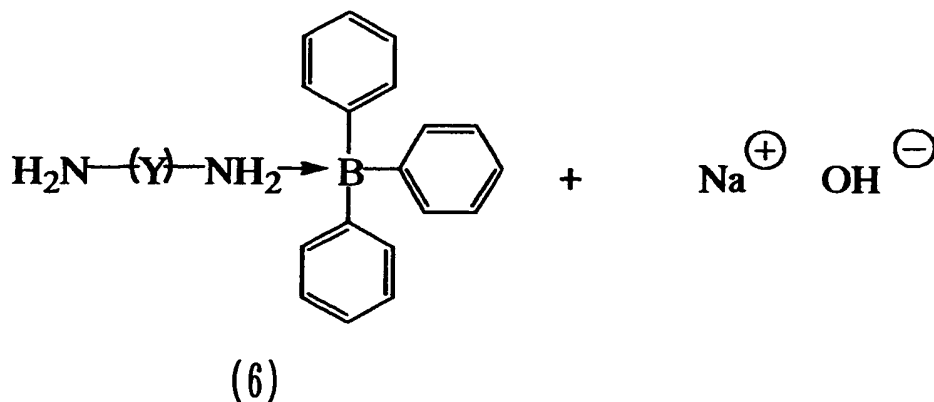
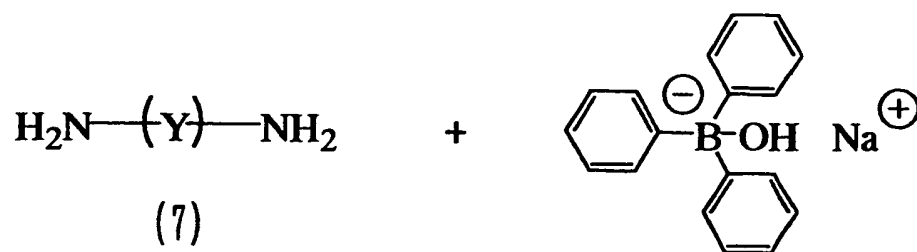
なお、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーは、上記のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含む重合性不飽和モノマーを従来公知の方法により重合させることにより得られる。

【0057】

また、一般式(6)で表されるトリフェニルボロンのジアミン付加物は、例えば、下記の式に示す方法により合成することができる。

【0058】

【化 13】



【0059】

(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液に、一般式(7)で表されるジアミンを滴下し、析出した不溶物を水洗した後、乾燥することにより得られる。

【0060】

トリフェニルボロン含有ポリマー(2)

本発明の、一般式(2)：

【0061】

物とからなる。

【0065】

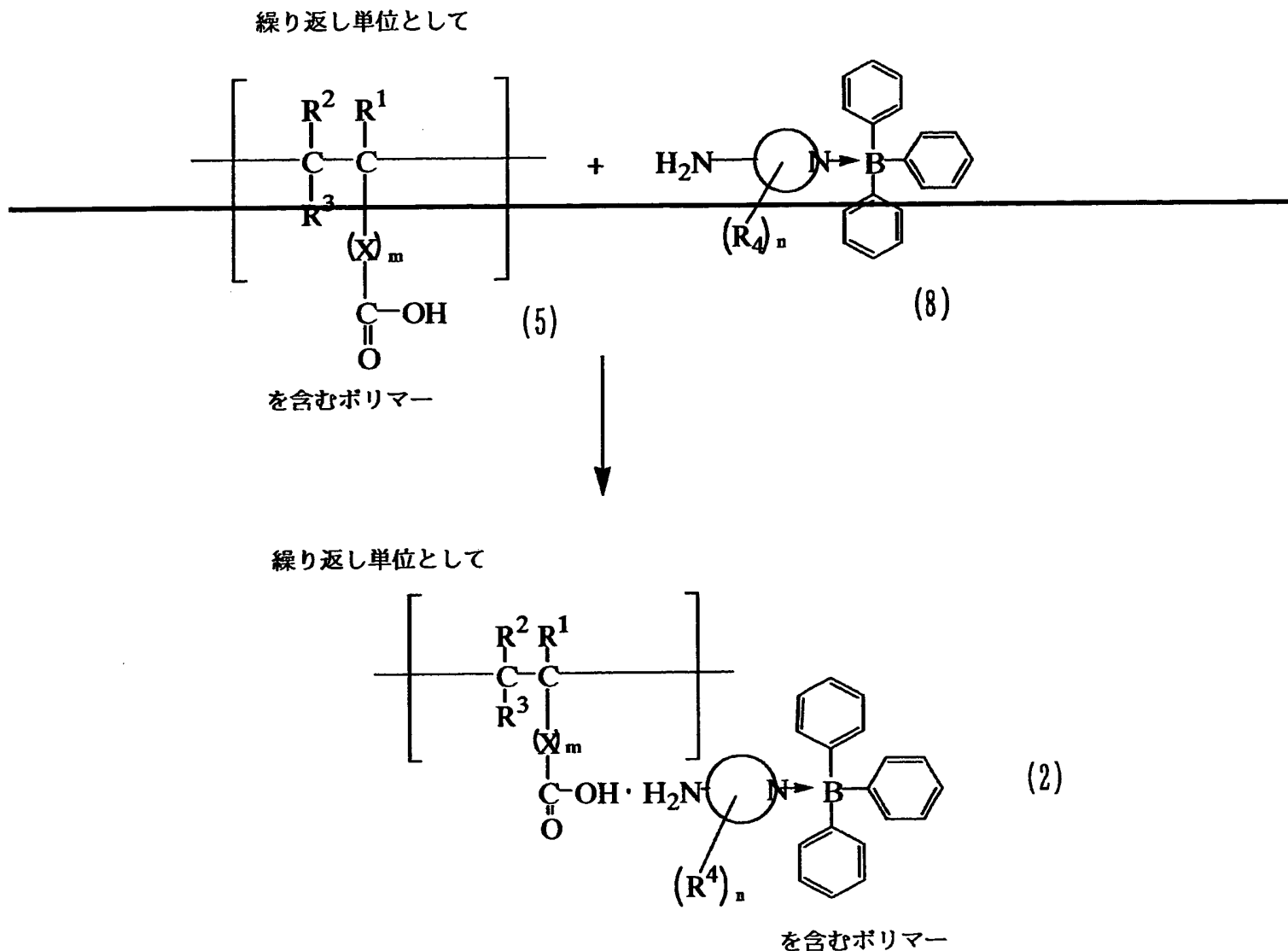
一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物における、アミノ基で置換されたN含有複素環としては、例えば、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、3-アミノピラゾール、4-アミノピラゾール、4-アミノイミダゾール、4-アミノインダゾール、5-アミノインダゾール、4-アミノインドール、5-アミノインドール、4-アミノベンゾイミダゾール、3-アミノピロリジン、3-アミノピペリジン、4-アミノピペリジン、3-アミノキノリン、5-アミノキノリン、1-アミノピペラジン、アミノピラジン、2-アミノプリン、3-アミノピロール、3-アミノピラゾリン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノカルバゾール、4-アミノフェノチアジン、4-アミノフェノキサジン等が挙げられ、中でも、4-アミノピリジン、4-アミノピペリジンが好ましい。

【0066】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(2)は、例えば、下記の方法により合成することができる。

【0067】

【化 16】



【0068】

(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、一般式(8)で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物またはその溶液を、一般式(5)で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーの溶液に滴下して反応させ、次いで溶媒を減圧下において留去して除去することによって得られる。

【0069】

上記方法において、一般式（８）で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物は、一般式（５）で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマー中のカルボキシル基に対して、好ましくは0.1～3.0当量、より好ましくは0.5～2.0当量使用される。当該使用量が0.1当量未満であると、トリフェニルボロンの含有量不足による効力不足が懸念され、逆に3.0当量を超えると、未反応のトリフェニルボロンのN含有複素環付加物が過剰に残存し、もはや付加効率のアップを考慮しても効率的ではない。

【0070】

上記方法において、使用される溶媒としては、当該反応に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されないが、例えば、キシレン、トルエン、クロロホルム、n-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0071】

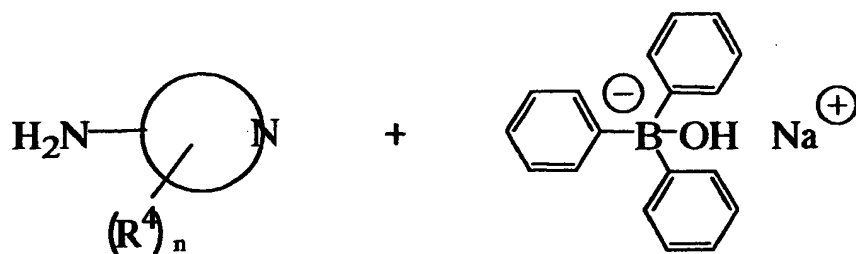
なお、一般式（５）で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーは、上記のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含む重合性不飽和モノマーを従来公知の方法により重合させることにより得られる。

【0072】

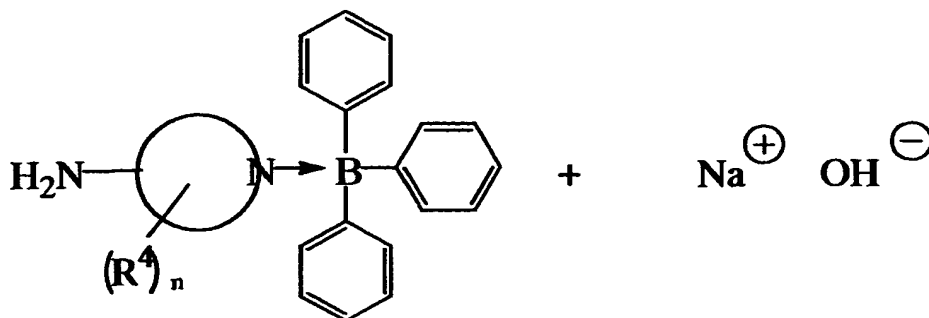
また、一般式（８）で表されるトリフェニルボロンのN含有複素環付加物は、例えば、下記の式に示す方法により合成することができる。

【0073】

【化 17】



(9)



(8)

【0074】

(式中、各記号は前記と同義である。)

即ち、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液に、一般式(9)で表されるアミノ基で置換されたN含有複素環を加え、析出した不溶物を水洗した後、乾燥することにより得られる。

【0075】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)および(2)の重量平均分子量は、好ましくは1,000~1,000,000、特に好ましくは3,000~500,000である。当該分子量が1,000未満であると形成される塗膜が脆弱となり、逆に1,000,000を超えると重合体溶液の粘度が増し、そ

の取り扱いが困難となり、好ましくない。

【0076】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）中の、一般式（１）または（２）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位の含有量は、好ましくは１．０重量％以上、より好ましくは５～９５重量％、特に好ましくは５～７０重量％である。当該含有量が１．０重量％未満であると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

【0077】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）中の、トリフェニルボロンの含有量は、好ましくは０．５重量％以上、より好ましくは３～６０重量％、特に好ましくは３～４５重量％である。当該含有量が０．５重量％未満であると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

【0078】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）は、それぞれ、一般式（１）または（２）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位を含んでいてもよい。このような構成単位を含むことにより、トリフェニルボロン含有ポリマー（１）および（２）中の、トリフェニルボロン含有量を調整することができる。

【0079】

一般式（１）または（２）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位としては、例えば、ボロンを含まない重合性不飽和モノマー由来の構成単位が挙げられる。このような重合性不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、インデン等のビニル系炭化水素類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のアクリロニトリル類；アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メタアクリル酸、ビニル酢酸、ビニルプロピオン酸、ビニル酪酸、*p*-ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；２-

ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルカルバゾール等の複素環ビニル化合物類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルクロライド、ビニリデンクロライド等のハロゲン化ビニル類；ビニルアミン類；アリルアミン類；ビニルアルコール類；アリルアルコール類；メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ビニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセロールアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチルアクリレート、1-メチル-2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、3-メチル-3-メトキシブチルアクリレート、o-メトキシフェニルアクリレート、m-メトキシフェニルアクリレート、p-メトキシフェニルアクリレート、o-メトキシフェニルエチルアクリレート、m-メトキシフェニルエチルアクリレート、p-メトキシフェニルエチルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-プロピルメタアクリレート、イソプロピルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、t-ブチルメタアクリレート

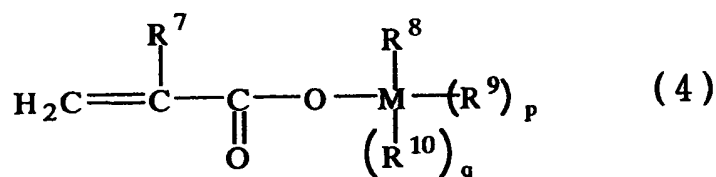
、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ラウリルメタアクリレート、セチルメ
 タアクリレート、ステアリルメタアクリレート、ビニルメタアクリレート、ベン
 ジルメタアクリレート、フェニルメタアクリレート、イソボルニルメタアクリレ
 ート、シクロヘキシルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート、2-ヒ
 ドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、
 2-ヒドロキシブチルメタアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタアクリレー
 ト、グリセロールメタアクリレート、ブチルアミノエチルメタアクリレート、ジ
 メチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート
 、ジメチルアミノプロピルメタアクリレート、ジメチルアミノブチルメタアクリ
 レート、ジブチルアミノエチルメタアクリレート、2-メトキシエチルメタアク
 リレート、2-エトキシエチルメタアクリレート、フェノキシエチルメタアクリ
 レート、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチルメタアクリレート、1-メチ
 ル-2-メトキシエチルメタアクリレート、3-メトキシブチルメタアクリレー
 ト、3-メチル-3-メトキシブチルメタアクリレート、o-メトキシフェニル
 メタアクリレート、m-メトキシフェニルメタアクリレート、p-メトキシフェ
 ニルメタアクリレート、o-メトキシフェニルエチルメタアクリレート、m-メ
 トキシフェニルエチルメタアクリレート、p-メトキシフェニルエチルメタアク
 リレート等のメタアクリル酸エステル類；アクリルアミド、ジメチルアミノエチ
 ルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアクリル酸アミ
 ド類；メタアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタアクリルアミド、ジメチ
 ルアミノプロピルメタアクリルアミド等のメタアクリル酸アミド類；シアノアク
 リル酸エステル類；アクロレイン、クマロン、インデン等が挙げられ、中でも、
 エチレンや、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチ
 ルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルア
 クリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ブチルメ
 タアクリレート、イソブチルメタアクリレート、t-ブチルメタアクリレート等
 のアクリル酸もしくはメタアクリル酸由来エステル類が好ましい。

【0080】

また、一般式(4)：

【0081】

【化18】



【0082】

(式中、各記号は前記と同義である)

で表される重合性不飽和モノマーも挙げられる。上記一般式(4)においては、Mとしては亜鉛、銅、マグネシウムの金属原子と、珪素原子が好ましい。このような重合性不飽和モノマーの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0083】

アクリル酸亜鉛、安息香酸亜鉛アクリレート、プロピオン酸亜鉛アクリレート、オクチル酸亜鉛アクリレート、パーサチック酸亜鉛アクリレート、ステアリン酸亜鉛アクリレート、イソステアリン酸亜鉛アクリレート、パルミチン酸亜鉛アクリレート、クレソチン酸亜鉛アクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛アクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛アクリレート、モノクロロ酢酸亜鉛アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛アクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛アクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛アクリレート、ピルビン酸亜鉛アクリレート等のアクリル酸亜鉛塩類；

【0084】

メタアクリル酸亜鉛、安息香酸亜鉛メタアクリレート、プロピオン酸亜鉛メタアクリレート、オクチル酸亜鉛メタアクリレート、パーサチック酸亜鉛メタアクリレート、ステアリン酸亜鉛メタアクリレート、イソステアリン酸亜鉛メタアクリレート、パルミチン酸亜鉛メタアクリレート、クレソチン酸亜鉛メタアクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛メタアクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛メタアクリレート、モノクロロ酢酸亜鉛メタアクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛メタアクリ

レート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛メタアクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛メタアクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛メタアクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛メタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛メタアクリレート、ピルビン酸亜鉛メタアクリレート等のメタアクリル酸亜鉛塩類；

【0085】

アクリル酸銅、安息香酸銅アクリレート、プロピオン酸銅アクリレート、オクチル酸銅アクリレート、パーサチック酸銅アクリレート、ステアリン酸銅アクリレート、イソステアリン酸銅アクリレート、パルミチン酸銅アクリレート、クレソチン酸銅アクリレート、 α -ナフトエ酸銅アクリレート、 β -ナフトエ酸銅アクリレート、モノクロロ酢酸銅アクリレート、モノフルオロ酢酸銅アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸銅アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅アクリレート、キノリンカルボン酸銅アクリレート、ニトロ安息香酸銅アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅アクリレート、ピルビン酸銅アクリレート等のアクリル酸銅塩類；

【0086】

メタアクリル酸銅、安息香酸銅メタアクリレート、プロピオン酸銅メタアクリレート、オクチル酸銅メタアクリレート、パーサチック酸銅メタアクリレート、ステアリン酸銅メタアクリレート、イソステアリン酸銅メタアクリレート、パルミチン酸銅メタアクリレート、クレソチン酸銅メタアクリレート、 α -ナフトエ酸銅メタアクリレート、 β -ナフトエ酸銅メタアクリレート、モノクロロ酢酸銅メタアクリレート、モノフルオロ酢酸銅メタアクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸銅メタアクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅メタアクリレート、キノリンカルボン酸銅メタアクリレート、ニトロ安息香酸銅メタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅メタアクリレート、ピルビン酸銅メタアクリレート等のメタアクリル酸銅塩類；

【0087】

アクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムアクリレート、プロピオン酸マグネシウムアクリレート、オクチル酸マグネシウムアクリレート、パーサチック

ク酸マグネシウムアクリレート、ステアリン酸マグネシウムアクリレート、イソステアリン酸マグネシウムアクリレート、パルミチン酸マグネシウムアクリレート、クレソチン酸マグネシウムアクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウムアクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウムアクリレート、モノクロロ酢酸マグネシウムアクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウムアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウムアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウムアクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウムアクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウムアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウムアクリレート、ピルビン酸マグネシウムアクリレート等のアクリル酸マグネシウム塩類；

【0088】

メタアクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムメタアクリレート、プロピオン酸マグネシウムメタアクリレート、オクチル酸マグネシウムメタアクリレート、バーサチック酸マグネシウムメタアクリレート、ステアリン酸マグネシウムメタアクリレート、イソステアリン酸マグネシウムメタアクリレート、パルミチン酸マグネシウムメタアクリレート、クレソチン酸マグネシウムメタアクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウムメタアクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウムメタアクリレート、モノクロロ酢酸マグネシウムメタアクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウムメタアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウムメタアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウムメタアクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウムメタアクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウムメタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウムメタアクリレート、ピルビン酸マグネシウムメタアクリレート等のメタアクリル酸マグネシウム塩類；

【0089】

トリメチルシリルアクリレート、トリエチルシリルアクリレート、トリ-n-プロピルシリルアクリレート、トリイソプロピルシリルアクリレート、トリ-n-ブチルシリルアクリレート、トリイソブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシル

シリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、メチルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート等のアクリル酸シリルエステル類；

【0090】

トリメチルシリルメタアクリレート、トリエチルシリルメタアクリレート、トリ-n-プロピルシリルメタアクリレート、トリイソプロピルシリルメタアクリレート、トリ-n-ブチルシリルメタアクリレート、トリイソブチルシリルメタアクリレート、トリフェニルシリルメタアクリレート、ジメチルブチルシリルメタアクリレート、ジメチルヘキシルシリルメタアクリレート、ジメチルオクチルシリルメタアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルメタアクリレート、ジメチルフェニルシリルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート、メチルジブチルシリルメタアクリレート、エチルジブチルシリルメタアクリレート、ジブチルシクロヘキシルシリルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート等のメタアクリル酸シリルエステル類；

【0091】

上記具体例の中でも、（メタ）アクリル酸亜鉛塩類、（メタ）アクリル酸銅塩類、（メタ）アクリル酸マグネシウム塩類が好ましく、特に（メタ）アクリル酸亜鉛塩類が好ましい。

【0092】

上記の一般式（1）または（2）で表されるトリフェニルボロン含有構成単位以外の重合性不飽和モノマー由来の構成単位の含有量は、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）中、好ましくは0～99重量%、より好ましくは5～95重量%である。当該含有量が99重量%を超えると、水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、好ましくない。

【0093】

上記の重合性不飽和モノマーの導入は、前記一般式（5）で表されるカルボキシル基含有構成単位を含むポリマーの合成時に行われる。また、上記の重合性不

飽和モノマーは、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0094】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）および（2）は、通常の方法、例えば、以下の方法により、漁網防汚剤や水中防汚塗料（例えば船底塗料）等の汚損防止剤に調製することができる。

【0095】

A. 漁網防汚剤

本発明の漁網防汚剤は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

【0096】

本発明の漁網防汚剤は、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）を有機溶剤で分散または溶解させることにより調製される。本発明の漁網防汚剤中、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～25重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に50重量%を超えると漁網防汚剤の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり、好ましくない。

【0097】

本発明の漁網防汚剤に使用される有機溶剤としては、芳香族化合物系有機溶剤、ケトン化合物系有機溶剤、脂肪族化合物系有機溶剤等が挙げられるが、より具体的には、例えば、キシレン、トルエン、プソイドクメン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、メシチレン、ソルベントナフサ、ブタノール、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、ヘキサン等が挙げられる。またこれらの溶剤は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

【0098】

また、必要に応じて、アクリル樹脂、合成ゴム、ロジン樹脂、シリコン系樹脂、ポリブテン樹脂、塩化ゴム樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキッド樹脂、クマロン

樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂等の各種樹脂を配合してもよい。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

【0099】

本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）を漁網防汚剤として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を発揮するが、シリコンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。

【0100】

本発明の漁網防汚剤で使用されるシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチル水素シリコンオイル、（高級）脂肪酸変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられ、中でも、ポリエーテル変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル等が好ましい。これらは単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。これらのシリコンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは0.5～25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果は望めず、逆に50重量%を超えると塗膜物性を低下させ、好ましくない。

【0101】

本発明の漁網防汚剤で使用されるトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分としては、公知の防汚成分が挙げられ、例えば、1,3-ジシアノテトラクロロベンゼン、2-（チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール、ビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）亜鉛、ビス（2-ピリジルチオ-1-オキシド）銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅（CuSCN）、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オ

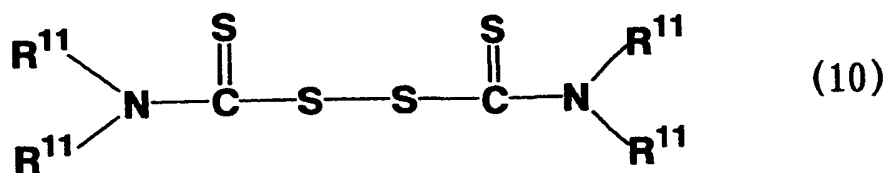
クチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス(ジメチルジチオカルバモイル)ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ピリジン-トリフェニルボロン、トリフェニルボロン-アルキル(炭素数3~30)アミン(例えば、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボロン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボロン-ロジンアミン、ロダン銅、水酸化銅、ナフテン酸銅、マンガニズエチレンビスジチオカーバメイト、ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルフィド、3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリルスルファン、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール等や、その他の非錫系防汚化合物が挙げられる。

【0102】

また、一般式(10)：

【0103】

【化19】



【0104】

(式中、 R^{11} は各々同一または異なって炭素数1~4のアルキル基を示す。)で表されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類も挙げられる。一般式(10)における R^{11} の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル等の直鎖または分岐鎖のものが挙げられ、中でもエチル、ブチルが好ましい。

【0105】

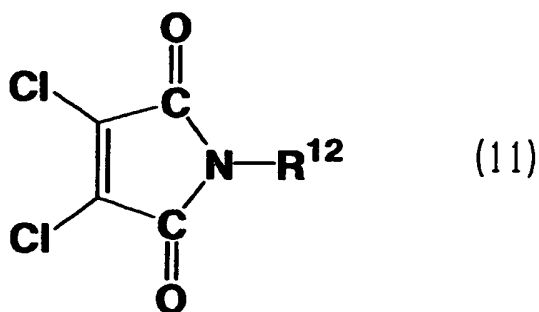
一般式(10)で表されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類の具体例としては、テトラメチルチウラムジスルフィッド、テトラエチルチウラムジスルフィッド、テトライソプロピルチウラムジスルフィッド、テトラ-*n*-ブチルチウラムジスルフィッド等が挙げられる。

【0106】

また、一般式(11)：

【0107】

【化20】



【0108】

(式中、 R^{12} は水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、ベンジル基、アルキル置換ベンジル基またはハロゲン置換ベンジル基を示す。)で表される2, 3-ジクロロマレイミド類も挙げられる。

【0109】

一般式(11)における R^{12} のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の炭素数1~18の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。アルキル置換フェニル基としては、ジメチルフェニル、ジエチルフェニル、トリメチルフェニル、メチルエチルフェニル等が挙げられる。ハロゲン置換フェニル基としては、ジクロロフェニル等が挙げられる。アルキル

置換ベンジル基としては、メチルベンジル、ジメチルベンジル、ジエチルベンジル、 α -メチルベンジル等が挙げられる。ハロゲン置換ベンジル基としては、クロロベンジル、ジクロロベンジル等が挙げられる。 R^{12} としては、エチル、ブチル、ジエチルフェニル、メチルエチルフェニル、ベンジルが好ましい。

【0110】

一般式(11)で表される2,3-ジクロロマレイミド類の具体例としては、

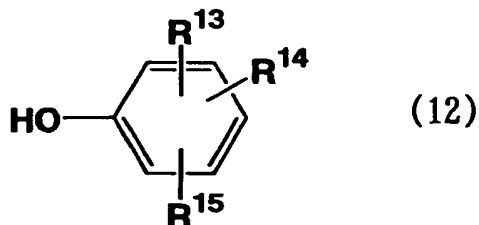
例えば、2,3-ジクロロ-N-エチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-イソプロピルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-n-ブチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-第3級ブチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-n-オクチルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-シクロヘキシルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-ベンジルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-クロロベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(4-クロロベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-メチルベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4-ジメチルベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(3,4-ジメチルベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N- α -メチルベンジルマレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4-ジクロロベンジル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジメチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,4,6-トリメチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。

【0111】

また、一般式(12)：

【0112】

【化 21】



【0113】

(式中、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は各々同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)により表されるフェノール類も挙げられる。

【0114】

一般式(12)において、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、ノニル等の炭素数1~9の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等の炭素数1~4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アルケニル基としては、ビニル、アリル、イソプロペニル等の炭素数2~4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、クミル等の炭素数7~9のものが挙げられる。 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} としては水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル、エチル、*t*-ブチル、ノニル、ビニルが好ましい。

【0115】

一般式(12)で表されるフェノール類の具体例としては、例えば、ノニルフェノール、クミルフェノール、4, 6-ジ第3級ブチル-*m*-クレゾール、1-シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2, 6-ジ第3級ブチル-*p*-クレゾール

ール、2-フェニルフェノール、2-ブチル-6-エチル-4-イソプロピルフェノール、シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2-ブロモ-6-クロロ-4-ジクロロメチルフェノール、2-フルオロ-4-ヨード-3-トリクロロエチルフェノール、3-ヒドロキシ-5-メトキシ安息香酸、4-エトキシ-2-ビニルフェノール等が挙げられる。

【0116】

上記の公知の防汚成分の中でも、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅(CuSCN)、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス(ジメチルジチオカルバモイル)ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ピリジン-トリフェニルボロン、トリフェニルボロン-アルキル(炭素数3~30)アミン(例えば、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボロン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロン-n-オクチルアミン等)、トリフェニルボロン-ロジンアミン、ロダン銅、テトラエチルチウラムジスルフィッドが好ましい。

【0117】

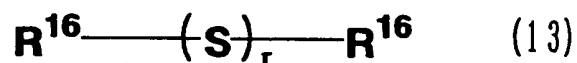
上記のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。また、上記のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)以外の防汚成分と、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー(1)または(2)との重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1:50~50:1、より好ましくは1:25~25:1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜物性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

【0118】

本発明の漁網防汚剤で使用される溶出調整剤としては、一般式(13)：

【0119】

【化22】



【0120】

(式中、 R^{16} は、各々同一または異なって炭素数1～20のアルキル基を示し、 r は2～10の整数を示す。)で表されるジアルキルポリスルフィッド類が挙げられる。

【0121】

一般式(13)において、 R^{16} の炭素数1～20のアルキル基としては、エチル、プロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*n*-ノニル、*n*-ドデシル、ノナデシル等の炭素数2～19の直鎖または分岐鎖のものが好ましい。 r としては3～8が好ましい。

【0122】

一般式(13)で表されるジアルキルポリスルフィッド類の具体例としては、例えば、ジエチルペンタスルフィッド、ジプロピルテトラスルフィッド、ジ第3級ブチルジスルフィッド、ジ第3級ブチルテトラスルフィッド、ジ第3級アミルテトラスルフィッド、ジ第3級ノニルペンタスルフィッド、ジ第3級オクチルペンタスルフィッド、ジ第3級ドデシルペンタスルフィッド、ジノナデシルテトラスルフィッド等が挙げられる。

【0123】

また、平均分子量が200～1,000のポリブテン、パラフィン類、ワセリンも溶出調整剤として使用できる。

【0124】

平均分子量が200～1,000のポリブテンとしては、例えば、日本石油(株)製のLV-5、LV-10、LV-25、LV-50、LV-100、HV-15、HV-35、HV-50、HV-100、HV-300等が挙げられる。パラフィン類としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、塩化

パラフィン等が挙げられる。ワセリンとしては、白色ワセリン、黄色ワセリン等が挙げられる。

【0125】

上記の溶出調整剤の中でも、ジ第3級ノニルペンタスルフィッド、ジ第3級オクチルペンタスルフィッド、ポリブテン、流動パラフィン、白色ワセリン、黄色ワセリンが好ましい。

【0126】

上記の溶出調整剤は単独で使用しても、または2種以上混合して使用してもよい。上記の溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～20重量%である。当該含有量が1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に30重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

【0127】

B. 水中防汚塗料

本発明の水中防汚塗料は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

【0128】

本発明の水中防汚塗料は、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）を水溶性樹脂または非水溶性樹脂に配合し、ペイントコンディショナー、ホモミキサー等を用いて混合分散することにより調製される。その他塗料に一般的に用いられる成分、溶剤（キシレン、メチルイソブチルケトン、n-ブタノール、酢酸ブチル等）、顔料（ベンガラ、酸化チタン、酸化亜鉛等）、可塑剤、充填剤（タルク、微粉シリカ等）、硬化促進剤等の添加剤を必要に応じて配合することもできる。

【0129】

本発明の水中防汚塗料中、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1重量%

～80重量%、より好ましくは3重量%～40重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に80重量%を超えると塗料の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり好ましくない。

【0130】

本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）を水中防汚塗料として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を発揮するが、シリコンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。シリコンオイル、溶出調整剤、トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分等は、漁網防汚剤の説明において記載したようなものが挙げられる。また、必要に応じて、漁網防汚剤に説明において記載したような各種樹脂も配合してもよい。

【0131】

シリコンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは0.5～25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に50重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

【0132】

トリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）以外の防汚成分と、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）との重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1：50～50：1、より好ましくは1：25～25：1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜特性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

【0133】

溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～20重量%である。当該含有量が1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に30重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

【0134】

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0135】

実施例1 <トリフェニルボロン付加物の合成>

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた1リットルの四つ口フラスコに、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社製；9%水溶液）250.3gを仕込み、攪拌を開始した。室温にてエチレンジアミン（東ソー株式会社製）4.81gを、滴下ロートから徐々に滴下する。滴下終了後、同温度で5時間攪拌した。析出物を濾取し、水洗した後、乾燥すると、白色粉体物質21.64gを得た。得られた化合物を元素分析およびIR（赤外線）スペクトルにて分析した結果、目的物のトリフェニルボロン-エチレンジアミン付加物（トリフェニルボロン付加物A）であることが確認された。融点は157.8～159.8℃であった。

【0136】

実施例2～4

実施例1と同様の操作で合成を行い、トリフェニルボロン付加物B～Dを得た。それらをトリフェニルボロン付加物Aと合わせて表1にまとめて示す。なお、表1中の各数字の単位はgである。

【0137】

【表 1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
ア ミ ン	エチレンジアミン	4.81		
	プロピレンジアミン	5.93		
	p-フェニレンジアミン		8.65	
	4-アミノピリジン			7.53
TPB・NaOH付加物※1		250.3	250.3	250.3
収量		21.64	21.38	24.21
付加物記号		A	B	C
				D

※1：トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物、9%水溶液

【0138】

実施例 5 ＜トリフェニルボロン含有ポリマーの合成＞

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300mLの四つ口フラスコに、メタクリル酸／メチルメタクリレート／2-エチルヘキシ

ルアクリレート共重合体（樹脂 1、 M_w = 約 1 万、酸価 1 8. 6 m g K O H / g）の 4 0 % キシレン / n - B u O H 溶液 1 0 0 g を仕込み、攪拌を開始した。室温にて、実施例 1 で合成したトリフェニルボロン-エチレンジアミン付加物（トリフェニルボロン付加物 A）1 0. 1 g 投入し、キシレン 1 6. 1 g を加えた。同温度で 5 時間攪拌し、トリフェニルボロン含有ポリマーのキシレン溶液（重合体溶液 A）1 2 6 g を得た。このキシレン溶液の一部について減圧下に溶媒を留去して除去し、乾燥して淡黄白色樹脂状物を得た。I R（赤外線）スペクトルにて分析した結果、目的物であることが確認された、重量平均分子量は約 1. 3 万（G P C）であった。このポリマーの I R（赤外線）スペクトルを図 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

実施例 6 ～ 1 5

表 2 に示すトリフェニルボロン付加物、カルキボシル基含有ポリマーおよび溶媒を用いて、実施例 5 と同様の操作で合成を行い、トリフェニルボロン含有ポリマー溶液（重合体溶液 B ～ K）を得た。それらを重合体溶液 A と合わせて表 2 にまとめて示す。表 2 中の各数字の単位は特に明記していない限り g である。

【 0 1 4 0 】

【表 2】

(単位：特に明記しない場合、g)

実施例														
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
付加物A	10.1	12.6	10.5	16.1	10.5									
付加物B						11.9	13.2							
付加物C								11.6	14.6					
付加物D										11.2	14.0			
樹脂1	100.0					100.0		100.0		100.0				
樹脂2		20.0					20.0		20.0		20.0			
樹脂3			20.0											
樹脂4				20.0										
樹脂5					50.0									
溶媒	16.1	48.9	45.8	54.2	90.8	18.9	49.7	18.4	51.9	17.8	51.0			
収量(g)	126.0	81.2	76.0	90.0	151.0	130.3	82.4	130.0	86.2	129.0	86.0			
加酸残分(%)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0			
平均分子量($\times 10^4$)	1.3	1.6	1.8	8.2	1.4	1.4	1.7	1.5	1.7	1.4	1.7			
基本構成単位(%)	25.6	47.7	44.1	57.1	21.5	26.2	47.4	27.9	50.9	27.2	50.0			
TPB含有率(%)	16.1	30.9	27.7	35.8	13.9	15.9	29.6	15.6	29.2	15.7	29.7			
重合体溶液記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K			

樹脂1: メタクリル酸/メチルメタアクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート共重合体(固形分40%、酸価18.6mgKOH/g)
 樹脂2: エチレン/アクリル酸(15wt%)共重合体
 樹脂3: エチレン/メタアクリル酸(15wt%)共重合体
 樹脂4: t-ブチルアクリレート/エチルアクリレート/メタアクリル酸(23wt%)共重合体
 樹脂5: エチレン/アクリル酸(10wt%、約50%Zn塩)共重合体
 溶 媒: キシレン単独またはキシレン/nBuOH混合系

【0141】

実施例 16～29 および比較例 1～3 <漁網防汚剤の処方例>

実施例 5～15 で得た重合体溶液 A～K を用いて、本発明の漁網防汚剤（実施例 16～29）を表 3 に示す配合により調製した。また、同様に比較例 1～3 の漁網防汚剤を調製した。なお、表 3 中の各数字の単位は重量%である。

【0142】

【表 3】

		実施例																比較例		
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	1	2	3		
重合体溶液	A	51.6	51.6	51.6	51.6															
	B					26.8														
	C						30.0													
	D							23.2												
	E								59.6											
	F									52.1										
	G										28.0									
	H											53.2								
	I												28.4							
	J													52.8						
	K														27.9					
	TET															10.0				
	PK																10.0			
	TNPS			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	LV-50				5.0											5.0	5.0	5.0		
	LR-155															20.0	20.0	20.0		
	シリコンオイル																			
	キシレン	48.4	44.4	39.4	34.4	64.2	61.1	67.9	31.4	38.9	63.0	37.8	62.6	38.3	63.1	60.0	60.0	70.0		
	TET	デトラエチルチウラムジスルフイド																		
	PK	トリフェニルポロニーピリジン付加物																		
	TNPS	ジ-tert-ニルポリスルフイド (最大占有値として5)																		
	LV-50	ポリブテン(日石化学㈱)																		
	LR-155	アクリル樹脂(50%キシレン溶液、三菱レイヨン㈱)																		
	シリコンオイル	ポリエーテル変性シリコンオイル																		

【0143】

実施例30～44および比較例4～7＜船底防汚塗料の処方例＞

実施例5～15で得た重合体溶液A～Kを用いて、本発明の船底防汚塗料（実施例30～44）を表4に示す配合により調製した。また、同様に比較例4～7の船底防汚塗料を調製した。なお、表4中の各数字の単位は重量％である。

【0144】

【表4】

	成分名	塗料組成(重量%)																				比較例						
		実施例																										
		30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	4	5	6	7								
重合体溶液	A	50	50																									
	B			50																								
	C				50																							
	D					50																						
	E						50																					
	F							50	50																			
	G									50	50																	
	H											50	50															
	I													50														
	J														50	50												
	K																50											
顔料	重鉛華	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10								
	ベンガラ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5								
	コロイド状シリカ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3								
	タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10								
公知の成分	重酸化鉛							10							10				10	10								
	IPK																10	5	10	5								
	TPB-8																											
	ビニル系樹脂ワニス																											
樹脂	塩素化インプレナム																											
	キシレン	15	5	15	15	15	15	5	15	15	5	15	15	5	15	15	15	15	15	15								
	MIBK	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5								
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2								
溶剤	キシレン	15	5	15	15	15	15	5	15	15	5	15	15	5	15	15	15	15	15	15								
PK:トリフェニルメチルメチルアミン付加物、 MIBK:メチルイソブチルケトン	MIBK	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5								
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2								
	トリフェニルメチルメチルアミン付加物																											
	MIBK	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5								

【0145】

＜漁網防汚剤効果試験＞

本発明の実施例 16～29 および比較例 1～3 の漁網防汚剤を、それぞれポリエチレン製無結節網（6 節、400 デニール／60 本）に浸漬塗布して風乾した後、金枠にセットした。これらの試験網を高知県宿毛市沖の海面下約 1.5 m に浸海して水棲汚損生物の付着による試験網の汚損状態を観察した。以下に示した基準により網の汚損状況を評価し、その結果を表 5 に示した。

【0146】

【表 5】

		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例	16	A	A	A	A	B	B
	17	A	A	A	A	A	A
	18	A	A	A	A	A	A
	19	A	A	A	A	A	A
	20	A	A	A	A	A	A
	21	A	A	A	A	A	A
	22	A	A	A	A	A	A
	23	A	A	A	A	A	A
	24	A	A	A	A	A	A
	25	A	A	A	A	A	A
	26	A	A	A	A	A	A
	27	A	A	A	A	A	A
	28	A	A	A	A	A	A
	29	A	A	A	A	A	A
比較例	1	C	D				
	2	A	A	A	B	C	D
	3	D					
無処理		D					

【0147】

網の汚損状況の評価基準

評価 A：漁網の汚損面積 0 %。水棲汚損生物の付着なし。

評価 B：漁網の汚損面積 0～10 %。わずかに水棲汚損生物が付着しているが

、実用上差し支えない。

評価 C：漁網の汚損面積 10～50 %。水棲汚損生物の付着が多く、もはや漁網として使用できない。

評価 D：漁網の汚損面積 50 % 以上。著しく多量に水棲汚損生物が付着。

【0148】

比較例1～3および無処理網には、1ヶ月～2ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の水棲汚損生物が付着した。一方、実施例16～29では、少なくとも4ヶ月間、浸海した網に貝類、管棲多毛類、およびその他の水棲汚損生物の付着は全く認められなかった。

【0149】

＜船底防汚塗料効果試験＞

本発明の実施例30～44および比較例4～7の船底防汚塗料を50×100×2mmの硬質塩化ビニル板の両面に約100ミクロンの乾燥塗膜が得られるように塗布した。1日風乾した後、これらの試験板を高知県宿毛市沖の海面下約1.5mに浸海して水棲生物の付着による試験板の汚損状態を観察した。以下に示した基準により網の汚損状況を評価し、その結果を表6に示した。

【0150】

【表6】

		1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例	30	A	A	A	A	A	A
	31	A	A	A	A	A	A
	32	A	A	A	A	A	A
	33	A	A	A	A	A	A
	34	A	A	A	A	A	A
	35	A	A	A	A	A	A
	36	A	A	A	A	A	A
	37	A	A	A	A	A	A
	38	A	A	A	A	A	A
	39	A	A	A	A	A	A
	40	A	A	A	A	A	A
	41	A	A	A	A	A	A
	42	A	A	A	A	A	A
	43	A	A	A	A	A	A
	44	A	A	A	A	A	A
比較例	4	A	A	A	B	B	C
	5	A	B	C	C	D	
	6	A	B	B	C	D	
	7	A	B	C	D		
無処理		D					

【0151】

試験板の汚損状況の評価基準

評価A：試験板の汚損面積0%。水棲汚損生物の付着なし。

評価B：試験板の汚損面積0～10%。わずかに水棲汚損生物が付着しているが、実用上差し支えない。

評価C：試験板の汚損面積10～50%。水棲汚損生物の付着が多く、船底防汚塗料としての用をなさず。

評価D：試験板の汚損面積50%以上。著しく多量に水棲汚損生物が付着。

【0152】

比較例4～7および無処理板には、1ヶ月～2ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の水棲汚損生物が付着した。一方、実施例30～44では、6ヶ月間浸海した試験板に貝類、管棲多毛類、およびその他の水棲汚損生物の付着は全く認められなかった。

【0153】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー（1）または（2）は、ヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；あるいはその他の水棲汚損生物の付着が極めて少なく、優れた付着防止効果を示し、さらに、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能も有するので、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響が少ないという特徴を持っている。従って、当該ポリマーを含有する汚損防止剤（例えば漁網防汚剤や、船底防汚塗料等の水中防汚塗料）は、極めて有用なものとなる。

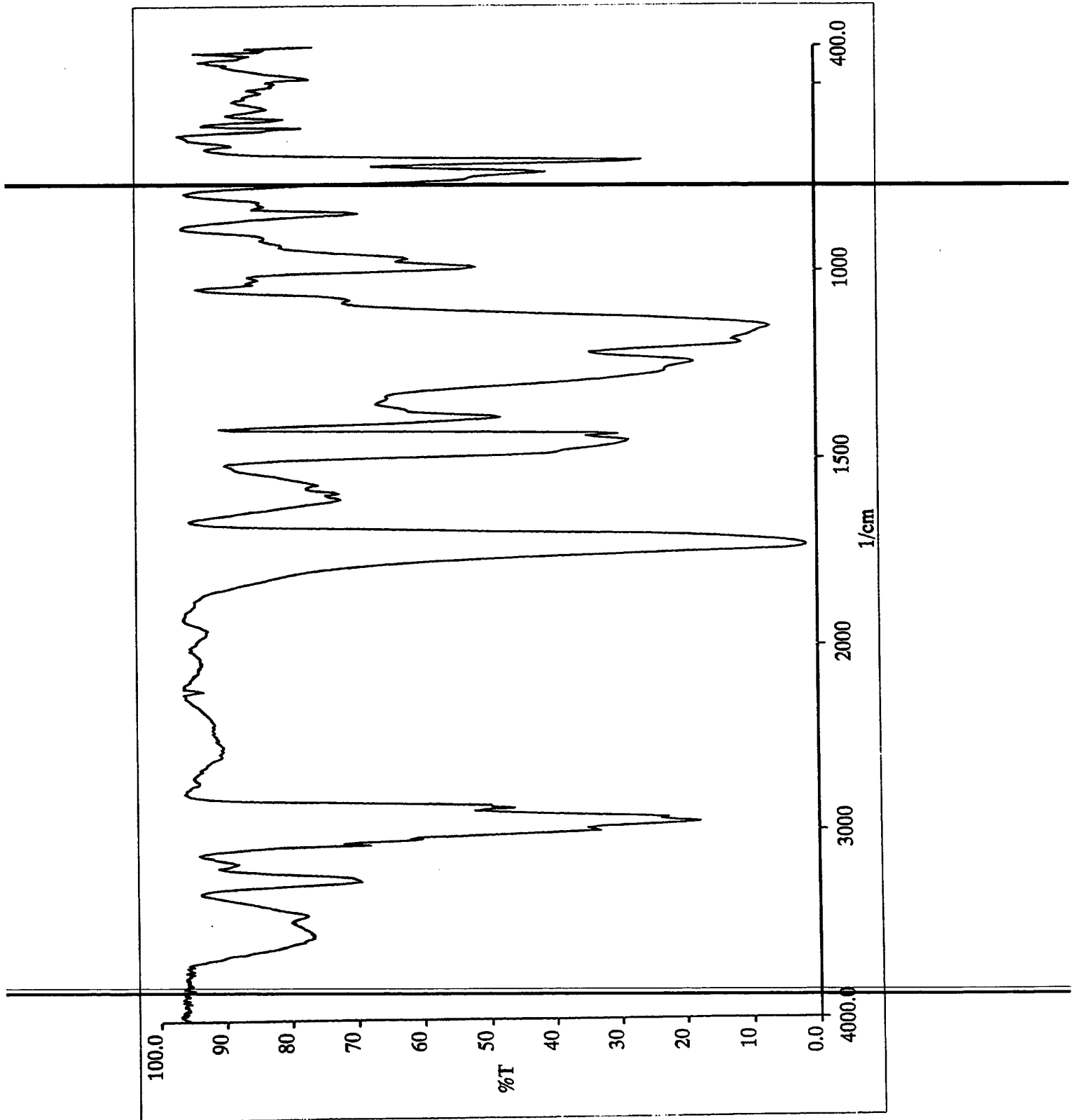
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例5で得られたポリマーのIR（赤外線）スペクトルを示す。

【書類名】 図面

【図1】



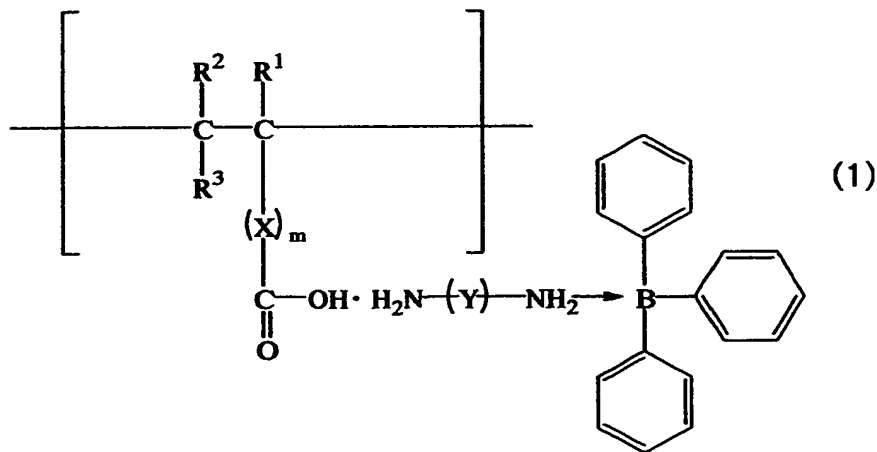
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 腔腸動物、貝類、管棲多毛類等の水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を示す汚防成分、並びに当該成分を含有する汚損防止剤を提供する。

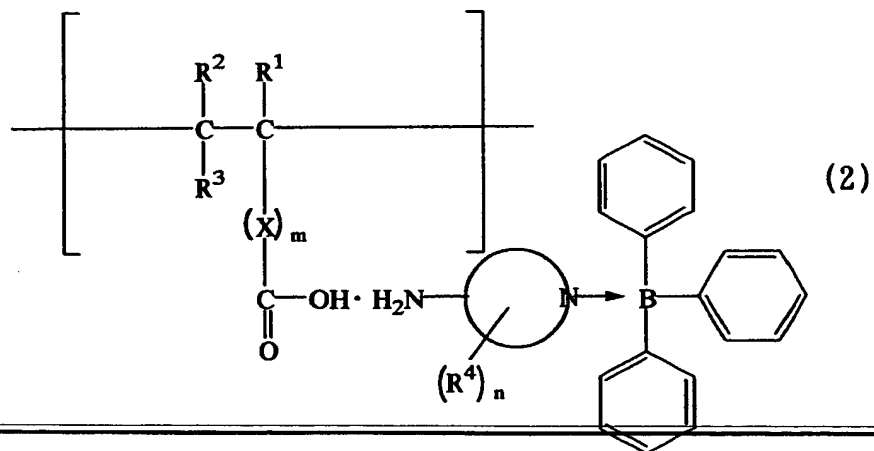
【解決手段】 一般式（１）：

【化１】



または、一般式（２）：

【化２】



〔式中、各記号は明細書に記載の通りである。〕で表されるトリフェニルボロン含有構成単位を含むポリマー、並びに当該ポリマーを含有する汚損防止剤。

【選択図】 図１

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020464]

-
- | | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1996年 9月 5日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 |
| 氏 名 | 吉富ファインケミカル株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 2000年 4月 3日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町二丁目4番9号 |
| 氏 名 | 吉富ファインケミカル株式会社 |
-

